

REC'D 13 MAY 2004

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

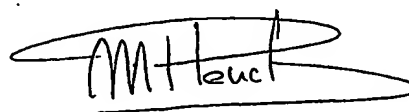
## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 DEC. 2003

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

6 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

29.04.04

cerfa  
N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 210502

REMISE DES PIÈCES

DATE

LIEU

10 JAN 2003

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

0300254

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

10 JAN. 2003

Vos références pour ce dossier

(facultatif)

BFF020408

**1** NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

CABINET PLASSERAUD

84, rue d'Amsterdam  
75440 PARIS CEDEX 09

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

**2** NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

*Demande de brevet initiale*

N°

Date

*ou demande de certificat d'utilité initiale*

N°

Date

Transformation d'une demande de

brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

**3** TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

CROISSANCE DIAMANT A GRANDE VITESSE PAR PLASMA MICRO-ONDE EN REGIME PULSE.

**4** DÉCLARATION DE PRIORITÉ  
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE

LA DATE DE DÉPÔT D'UNE

DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

**5** DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom

ou dénomination sociale

Prénoms

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -

Forme juridique

N° SIREN

Etablissement Public, Scientifique et Technologique EPST

Code APE-NAF

Domicile

ou

siège

Rue

Code postal et ville

Pays

3, rue Michel Ange 75794 PARIS Cedex 16

FRANCE

Française

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

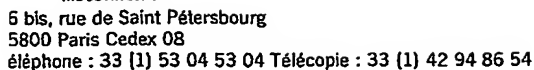
☒ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

Réservé à l'INPI	
EMISE DES PIÈCES	
DATE	<b>10 JAN 2003</b>
IEU	<b>75 INPI PARIS</b>
N° D'ENREGISTREMENT	<b>0300254</b>
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		<b>BFF020408</b>
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		<b>Cabinet PLASSERAUD</b>
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	<b>84 rue d'Amsterdam</b>
	Pays	
N° de téléphone (facultatif)		<b>75009 PARIS</b>
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		<b>Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques</b>
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</b>
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		<b>Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <span style="border: 1px solid black; padding: 0 5px;">  </span>
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> Eric BURBAUD (qualité du signataire) 94-0304		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  <b>P. BERNOUIS</b>



## Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## Page suite N° 1 / 1



D8 829 W / 011001

Réservé à l'INPI

## REMISE DES PIÈCES

DATE \_\_\_\_\_

115U

10 JAN 2003

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

0300254

**Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire**

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

CROISSANCE DIAMANT A GRANDE VITESSE PAR PLASMA MICRO-ONDE  
EN REGIME PULSE.

La présente invention est relative aux procédés de  
5 fabrication de diamant par plasma micro-ondes pulsé.

Les procédés courants de fabrication de films de  
diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par  
plasma micro-onde (MPCVD) ont une efficacité limitée, car  
les énergies importantes nécessaires pour l'obtention de  
10 diamants de qualité électronique à des vitesses  
raisonnables de croissance (environ 2  $\mu\text{m/h}$ ) conduisent à un  
chauffage des parois, sur lesquelles des atomes d'hydrogène  
contenus dans le plasma, activateurs de la réaction, se  
recombinent, et ne peuvent donc pas participer à la  
15 réaction. Il est donc nécessaire de mettre en place un  
dispositif contraignant de refroidissement des parois. Il a  
été présenté par certains co-inventeurs, dans les  
proceedings de la rencontre de la société électrochimique  
(E.C.S.) qui s'est tenue à San Francisco en 2001,  
20 « Diagnostics and modeling of moderate pressure microwave  
 $\text{H}_2/\text{CH}_4$  plasmas obtained under pulsed mode », d'utiliser une  
décharge pulsée périodique, avec un faible rapport cyclique  
(rapport du temps pendant lequel une énergie est émise sur  
la période de la décharge), pour réduire la température des  
25 parois, qui est liée à la puissance moyenne injectée, et  
donc la recombinaison d'hydrogène y ayant lieu.  
L'utilisation d'une telle décharge pulsée permet de  
conserver une température élevée du plasma, qui est liée à  
la puissance injectée durant la pulsation, et donc,  
30 d'obtenir une plus forte concentration d'atomes d'hydrogène  
dans le plasma. Ainsi, le dépôt de film de diamant peut  
être mis en œuvre à plus grande vitesse à puissance  
consommée constante.

L'invention concerne un procédé de ce type dans  
35 lequel dans une enceinte à vide, on forme un plasma de

volume fini, au voisinage d'un substrat en soumettant un gaz comprenant au moins de l'hydrogène et du carbone à une décharge pulsée, qui présente une succession d'états de basse puissance et d'états de haute puissance et présentant  
5 une puissance crête absorbée  $P_c$ , afin d'obtenir dans le plasma au moins des radicaux contenant du carbone et de faire déposer sur le substrat lesdits radicaux contenant du carbone pour y former un film de diamant.

La présente invention a pour but de perfectionner  
10 encore ces procédés, notamment pour en améliorer l'efficacité.

A cet effet, on prévoit selon l'invention, un procédé de fabrication d'un film de diamant assisté par un plasma micro-onde pulsé qui, outre les caractéristiques  
15 précédemment mentionnées, est caractérisé en ce qu'on injecte dans le volume du plasma une densité de puissance crête au moins égale à  $100 \text{ W/cm}^3$  tout en portant le substrat à une température de substrat comprise entre  $700^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ .

20 Grâce à ces dispositions, on peut obtenir une croissance rapide de film de diamant notamment de qualité électronique sur le substrat.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre  
25 à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- on génère au voisinage du substrat un plasma présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :

. la décharge pulsée présente une certaine puissance crête absorbée  $P_c$ , et le rapport de la puissance  
30 crête au volume du plasma est compris entre  $100 \text{ W/cm}^3$  et  $250 \text{ W/cm}^3$ ,

. la température maximale du plasma est comprise entre  $3\,500 \text{ K}$  et  $5\,000 \text{ K}$ ,

. la température du plasma en une zone limite du  
35 plasma située à moins de  $1 \text{ cm}$  de la surface du substrat est

comprise entre 1 500 K et 3 000 K, et

. le plasma contient des atomes d'hydrogène qui présentent une concentration maximale dans le plasma comprise entre  $1,7 \cdot 10^{16}$  et  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ;

5 - ledit gaz contient du carbone et de l'hydrogène dans un rapport carbone sur hydrogène en moles compris entre 1 % et 12 % ;

- ledit gaz contient au moins un hydrocarbure, et on génère un plasma présentant une concentration en radical

10 contenant du carbone comprise entre  $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ;

- on produit une décharge pulsée dans laquelle le rapport entre la durée de l'état de haute puissance et la durée de l'état de basse puissance est compris entre  
15  $1/9$  et 1 ;

- on estime au moins l'un des paramètres suivants :

- . une température de substrat,
- . une température du plasma,
- 20 . une température du plasma dans ladite zone limite, située à moins de 1 cm de la surface du substrat,
- . une concentration en hydrogène atomique du plasma,
- . une concentration en radicaux contenant du  
25 carbone du plasma,
- . une concentration en radicaux contenant du carbone de ladite zone limite proche du plasma,
- . une pression du plasma, et
- . une densité de puissance du plasma,

30 et on adapte la puissance émise en fonction du temps en fonction d'au moins un de ces paramètres ;

- le plasma est contenu dans une cavité avec au moins l'une des propriétés suivantes :

. la décharge pulsée présente une puissance crête  
35 au moins égale à 5 kW à 2,45 GHz,

. la pression du plasma est comprise entre 100 mbar et 350 mbar, et

. le gaz contenant l'hydrogène et le carbone est émis à un débit d'écoulement rapporté au volume du plasma, compris entre 0,75 et 7,5 sccm/cm<sup>3</sup> ;

- le plasma est contenu dans une cavité avec au moins l'une des propriétés suivantes :

. la décharge pulsée présente une puissance crête au moins égale à 10 kW à 915 MHz,

10 . la pression du plasma est comprise entre 100 mbar et 350 mbar, et

. le gaz contenant l'hydrogène et le carbone est émis à un débit d'écoulement rapporté au volume du plasma, compris entre 0,75 et 7,5 sccm/cm<sup>3</sup>.

15 D'autres aspects, buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description d'un de ses modes de réalisation donné à titre d'exemple non limitatif.

L'invention sera également mieux comprise à l'aide des dessins, sur lesquels :

20 - la figure 1 représente un mode de réalisation du procédé selon l'invention, et

- les figures 2a et 2b sont des graphes représentant une décharge pulsée selon l'invention.

25 Sur les différentes figures, les mêmes références désignent des éléments identiques ou similaires.

La figure 1 représente un exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention. On dispose d'une enceinte à vide 1, qui contient un support 2 posé sur son fond 3. Cette enceinte à vide est placée dans une cage de Faraday 13 faisant office de cavité, ou fait elle-même office de cavité. Dans l'enceinte à vide, on dispose en outre d'une buse d'injection 4 unique, ou d'une pluralité de buses d'injection, destinée(s) à émettre dans l'enceinte à vide des gaz comprenant d'une part une source d'hydrogène 35 moléculaire, tel que du dihydrogène H<sub>2</sub>, et d'autre part une



source de carbone, comme par exemple un hydrocarbure tel le méthane  $\text{CH}_4$ , du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , ou autre.

On peut en outre émettre par la buse d'injection 4 des quantités contrôlées d'Argon ( $\text{Ar}$ ) ou de dopants et impuretés tels le bore (B), le soufre (S), le phosphore (P) ou autres dopants.

Sur le support 2 est positionné un substrat 5, qui peut être par exemple un substrat de diamant monocristallin ou polycristallin, naturel ou synthétique, ou même un substrat non diamant, tel qu'un substrat silicium, polarisé ou non, un substrat  $\text{SiC}$ , ou un substrat iridium ou platine par exemple.

Les gaz émis par la buse d'injection 4 se répandent dans l'enceinte à vide et sont soumis à une décharge, générée par un générateur micro-onde 6, tel qu'un générateur micro-onde GE 60KEDC SAIREM à 2,45 GHz, ou un générateur micro-onde à 915 MHz, les ondes étant guidées par un guide d'onde 14. Cette décharge est couplée à la cavité 13 de sorte que les gaz forment autour du substrat 5 un plasma 7 comprenant, outre les molécules des gaz :

- des atomes d'hydrogène H, et
- des radicaux contenant du carbone C, par exemple sous forme de  $\text{CH}_3$ , et de façon générale sous forme  $\text{C}_x\text{H}_y$ , ou autre.

Le plasma 7 peut prendre une forme quasiment hémisphérique ou autre, par exemple de diamètre compris entre 5 cm et 10 cm, autour du substrat 5. Les atomes de carbone contenus dans le plasma 7 se déposent sur le substrat 5, et forment un film de diamant 8.

Le substrat 5 et le film de diamant 8 sont chauffés par le plasma environnant 7 jusqu'à une température de substrat  $T_s$  de l'ordre de 700 °C à 1 000 °C. En outre, la température du substrat et du film peut être régulée par un dispositif de régulation (non représenté) adapté pour chauffer et/ou refroidir le substrat, contenu par exemple

dans le support 3. Ceci permet de découpler, lors de la mise en œuvre du procédé, les paramètres de puissance injectée et de température du substrat.

La puissance générée par le générateur micro-onde 6 est illustrée sur la figure 2a. Cette puissance est périodique en fonction du temps, et présente pendant une période  $T$  :

- une puissance crête  $P_c$  pendant un temps de chauffage  $T_{on}$ , puis
- une puissance basse, par rapport à la puissance haute, voire nulle, pendant un temps d'attente  $T_{off}$ .

Le signal n'est pas nécessairement strictement périodique au cours du procédé, et les durées des temps de chauffage et d'attente  $T_{on}$  et  $T_{off}$  peuvent varier, par exemple en fonction des conditions mesurées dans le plasma.

De même, la puissance émise n'est pas nécessairement un créneau. Si on a un signal périodique quelconque, on peut, pendant une période, calculer la moyenne  $P_m$  de la puissance émise. La puissance émise supérieure à la puissance moyenne définit le temps de chauffage  $T_{on}$  et est appelée par la suite « puissance haute ». La puissance haute présente une valeur maximale instantanée, appelée « puissance crête »  $P_c$ . La puissance émise inférieure à la puissance moyenne définit le temps d'attente  $T_{off}$ , et est appelée par la suite « puissance basse ». Les temps  $T_{on}$  et  $T_{off}$  sont éventuellement morcelés pendant une période.

Dans le cadre de l'invention, la puissance crête  $P_c$  peut prendre une valeur comprise entre 5 kW et 60 kW.

Le rapport cyclique du générateur micro-onde 6, égal au rapport entre le temps de chauffage  $T_{on}$  et la période  $T = T_{on} + T_{off}$ , est compris entre 10 % et 50 %. Ainsi, le rapport du temps où une puissance haute est émise au temps où une puissance basse est émise peut être compris entre 1/9 et 1.

Mis à part dans un régime transitoire au début du temps de chauffage  $T_{on}$ , et de durée bien inférieure à  $T_{on}$ , pendant lequel le volume de plasma varie principalement en augmentant, le plasma présente pendant le temps de chauffage  $T_{on}$  un volume globalement constant, directement lié à la pression du plasma, comprise de façon pratique entre 100 mbar et 350 mbar environ, et à la fréquence micro-onde du générateur micro-onde utilisé. Le reste de la description ne prend pas en compte l'état transitoire intervenant au début du temps de chauffage, mais l'état « stationnaire » du plasma qui lui est consécutif.

En utilisant une telle décharge pulsée périodique, on obtient un plasma pulsé, dont la température reste élevée, ce qui garantit des concentrations élevées en atomes d'hydrogène H et radicaux contenant du carbone et donc une vitesse de dépôt importante, tout en conservant une température des parois 13 de l'enceinte à vide 1 faible. Avec une telle puissance absorbée, la température du plasma 7 s'élève jusqu'à une valeur maximale comprise entre 3 500 K et 5 000 K. En conséquence, et en fonction du volume du plasma 7, la densité de puissance correspondant à la puissance crête injectée au plasma est comprise entre 100 W/cm<sup>3</sup> et 250 W/cm<sup>3</sup>. Cette densité de puissance est calculée comme le rapport entre la puissance crête  $P_c$  et le volume du plasma 7, qui peut être mesuré par des moyens de mesure spécifiques, comme par exemple par spectroscopie optique, ou par une caméra optique rapide de type « FlashCam », par exemple dans le domaine visible, ou autre. La température de gaz, en une zone limite du plasma, située à moins de 1 cm de la surface du substrat entre le substrat et le générateur peut également être comprise entre 1 500 K et 3 000 K.

Ces conditions favorisent grandement la dissociation de l'hydrogène moléculaire  $H_2$  émis par la buse d'injection 4, ainsi que la formation de radicaux contenant

du carbone. On peut mesurer une concentration d'hydrogène atomique dans le plasma comprise entre  $1,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Une telle concentration d'hydrogène atomique permet d'accélérer la réaction de dépôt des radicaux contenant du carbone contenus dans le plasma sous forme de diamant à une grande vitesse de réaction, tout en garantissant la qualité électronique du film de diamant réalisé. Ces conditions permettent aussi avantageusement d'augmenter la concentration de radicaux contenant du carbone dans le plasma, de sorte que celui-ci peut contenir entre  $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  radicaux  $\text{CH}_3$ . L'incorporation d'atomes de carbone dans le film de diamant 8 en cours de formation étant importante, le méthane moléculaire peut être émis par la buse d'injection 4, avec un rapport en moles par rapport à l'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  pouvant atteindre 12 %.

Dans le mode de réalisation considéré, le volume du plasma est gardé globalement constant à  $65 \text{ cm}^3$ , par un écoulement par la buse d'injection 4 à un débit compris entre 50 sccm et 500 sccm, ce qui correspond à un débit rapporté au volume de plasma compris par exemple entre 0,75 à  $7,5 \text{ sccm/cm}^3$ . Il n'est bien entendu pas nécessaire que le plasma conserve un volume constant au cours du procédé, ni bien sûr que ce volume soit de l'ordre de  $65 \text{ cm}^3$ . Le volume du plasma peut être modifié en régulant sa pression dans la gamme 100 mbar-350 mbar. En outre, le volume du plasma peut être également augmenté ou réduit en utilisant un générateur micro-onde de fréquence micro-onde respectivement plus basse ou plus haute.

Comme explicité précédemment, l'utilisation d'une décharge pulsée contrôlée permet d'accroître les caractéristiques du plasma, dont notamment les concentrations en hydrogène atomique et radicaux contenant du carbone, car la température du plasma peut être augmentée alors que la température des parois, directement

liée à la puissance moyenne de la décharge, reste faible. Les paramètres significatifs de la croissance du film de diamant sont ainsi directement liés à la puissance crête.

Ainsi, en diminuant le temps de chauffage  $T_{on}$  pour une période donnée, et une puissance moyenne donnée, on peut augmenter la puissance crête  $P_c$  jusqu'à des valeurs maximum allant de 6 kW à 60 kW, selon le générateur utilisé. La vitesse de réaction est liée à la concentration d'hydrogène atomique et de radicaux contenant du carbone dans le plasma 7 et à la température du substrat  $T_s$ . En revanche, la puissance moyenne au cours d'un cycle de décharge doit rester faible, afin d'éviter une trop haute température des parois 13 de l'enceinte à vide 1, ce qui conduit, pour une période  $T$  constante du cycle de décharge à réduire le temps de chauffage  $T_{on}$  et à augmenter le temps d'attente  $T_{off}$ . Pendant la partie du cycle de décharge comprise entre  $T_{on}$  et  $T$ , une puissance micro-onde faible, voire nulle, est injectée au plasma 7, de sorte que les radicaux de ce plasma se recombinent. Ainsi, la concentration en hydrogène atomique  $H$  dans le plasma 7 décroît pendant cet intervalle de temps, et les atomes se recombinent en molécules d'hydrogène  $H_2$ , qui nécessiteront à nouveau d'être dissociés lors de la décharge suivante, ce qui nuit au rendement du procédé. Pendant le temps d'attente  $T_{off}$ , la concentration en hydrogène atomique suit une loi décroissante en fonction du temps, caractérisée par un temps  $T_v$  de vie des atomes d'hydrogène dans le plasma, dépendant des conditions de température et de pression de celui-ci. On souhaite faire en sorte de limiter le processus de recombinaison des atomes d'hydrogène pendant le temps d'attente  $T_{off}$  afin d'avoir à dissocier un minimum de molécules d'hydrogène  $H_2$  au cours du temps de chauffage  $T_{on}$  suivant.

Il est réalisé par l'invention d'obtenir un plasma micro-onde pulsé par une source d'énergie 6 délivrant une

décharge périodique en fonction du temps, et dont le temps d'attente  $T_{\text{off}}$  est strictement inférieur au temps  $T_v$  de vie des atomes d'hydrogène dans le plasma 7.

Le temps de vie  $T_v$  de l'hydrogène atomique H dans le plasma 7 peut être déterminé par exemple par une technique connue de fluorescence induite par plasma (PIF), consistant à générer, comme représenté sur la figure 2b, en plus du premier pic de puissance crête  $P_c$  de durée  $T_{\text{on}}$ , un deuxième pic de puissance, postérieur au premier, en un temps déterminé  $T_0$  compris entre  $T_{\text{on}}$  et  $T$ , et de durée faible, par exemple d'environ  $1/10$  de  $T_{\text{on}}$ , qui excite par collision directe avec un électron les atomes d'hydrogène H encore présents dans le plasma 7 au temps  $T_0$ , cette excitation étant mesurée et comparée à l'excitation provoquée par le premier pic de la décharge, ce qui permet d'évaluer la concentration d'atomes d'hydrogène H restant dans le plasma 7 au temps  $T_0$ , et donc la durée de vie de l'atome d'hydrogène dans les conditions données du plasma. Eventuellement, cette information peut être transmise au générateur micro-onde 6, qui adapte en fonction les caractéristiques de la décharge. D'autres techniques connues, telles que l'émission stimulée induite par laser (LISE) ou la fluorescence induite par laser à deux photons, peuvent être utilisées dans ce cadre.

Il peut être de plus fait en sorte que, pendant le temps d'attente  $T_{\text{off}}$ , une puissance résiduelle  $P_R$ , de l'ordre de 10 % de la puissance crête  $P_c$ , est injectée au plasma, de manière à ce que le générateur micro-onde 6 reste actif et puisse plus rapidement fournir, au début de chaque nouvelle période de cycle de décharge, une puissance crête  $P_c$  élevée.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un film de diamant (8) par plasma micro-onde pulsé dans lequel, dans une enceinte à vide (1), on forme un plasma (7) de volume fini, au voisinage d'un substrat (5) en soumettant un gaz comprenant au moins de l'hydrogène et du carbone à une décharge pulsée, qui présente une succession d'états de basse puissance et d'états de haute puissance et présentant une
- 
- 10 puissance crête absorbée  $P_c$ , afin d'obtenir dans le plasma (7) au moins des radicaux contenant du carbone et de faire déposer sur le substrat (5) lesdits radicaux contenant du carbone pour y former un film de diamant (8),
- caractérisé en ce qu'on injecte dans le volume du
- 15 plasma une densité de puissance crête au moins égale à  $100 \text{ W/cm}^3$  tout en portant le substrat (5) à une température de substrat comprise entre  $700^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ .
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on génère au voisinage du substrat (5) un plasma (7)
- 20 présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :
- . la décharge pulsée présente une certaine puissance crête absorbée  $P_c$ , et le rapport de la puissance crête au volume du plasma est compris entre  $100 \text{ W/cm}^3$  et  $250 \text{ W/cm}^3$ ,
  - 25 . la température maximale du plasma est comprise entre  $3\ 500 \text{ K}$  et  $5\ 000 \text{ K}$ ,
  - . la température du plasma en une zone limite du plasma située à moins de  $1 \text{ cm}$  de la surface du substrat est comprise entre  $1\ 500 \text{ K}$  et  $3\ 000 \text{ K}$ , et
  - 30 . le plasma contient des atomes d'hydrogène qui présentent une concentration maximale dans le plasma comprise entre  $1,7 \cdot 10^{16}$  et  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel ledit gaz contient du carbone
- 35 et de l'hydrogène dans un rapport carbone sur hydrogène en

moles compris entre 1 % et 12 %.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit gaz contient au moins un hydrocarbure, et dans lequel on génère un  
5 plasma (7) présentant une concentration en radical contenant du carbone comprise entre  $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on produit une  
10 décharge pulsée dans laquelle le rapport entre la durée de l'état de haute puissance et la durée de l'état de basse puissance est compris entre 1/9 et 1.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on estime au moins  
15 l'un des paramètres suivants :

- une température de substrat,
- une température du plasma,
- une température du plasma dans ladite zone limite, située à moins de 1 cm de la surface du substrat,
- 20 - une concentration en hydrogène atomique du plasma,
- une concentration en radicaux contenant du carbone du plasma,
- une concentration en radicaux contenant du carbone de ladite zone limite proche du substrat,
- 25 - une pression du plasma, et
- une densité de puissance du plasma,

et dans lequel on adapte la puissance émise en fonction du temps en fonction d'au moins un de ces paramètres.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le plasma est contenu dans une cavité (13) avec au moins l'une des propriétés suivantes :

- la décharge pulsée présente une puissance crête  
35 au moins égale à 5 kW à 2,45 GHz,



. la pression du plasma est comprise entre 100 mbar et 350 mbar, et

. le gaz contenant l'hydrogène et le carbone est émis à un débit d'écoulement rapporté au volume du plasma, compris entre 0,75 et 7,5 sccm/cm<sup>3</sup>.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le plasma est contenu dans une cavité avec au moins l'une des propriétés suivantes :

---

10 . la décharge pulsée présente une puissance crête au moins égale à 10 kW à 915 MHz,

. la pression du plasma est comprise entre 100 mbar et 350 mbar, et

15 . le gaz contenant l'hydrogène et le carbone est émis à un débit d'écoulement rapporté au volume du plasma, compris entre 0,75 et 7,5 sccm/cm<sup>3</sup>.

---

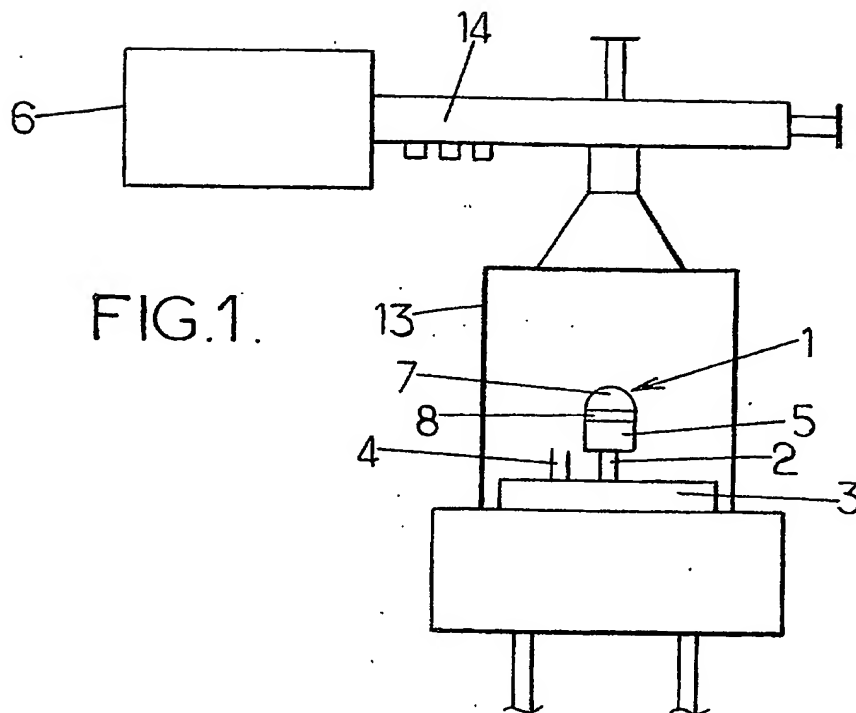


FIG. 1.

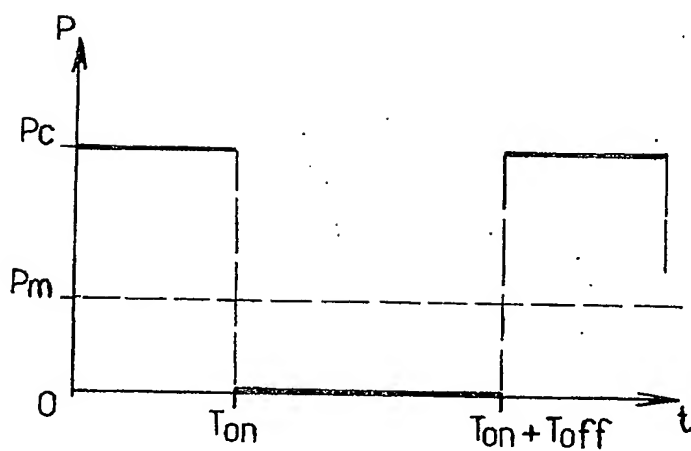


FIG. 2a.

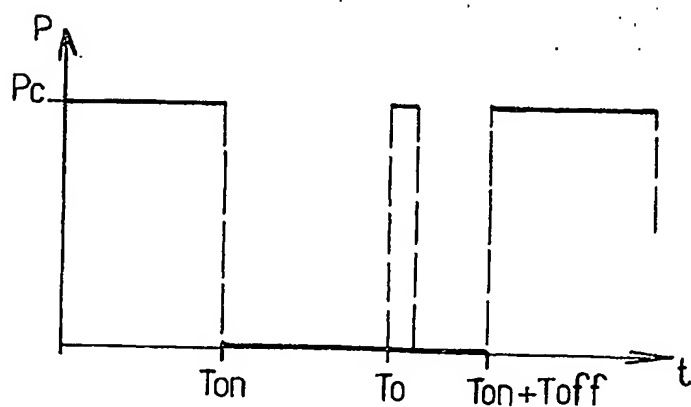


FIG. 2b.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

5 bis, rue de Saint Pétersbourg  
93800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1/2

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>	BFF020408 0200254
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)	

**CROISSANCE DIAMANT A GRANDE VITESSE PAR PLASMA MICRO-ONDE EN REGIME PULSE.**

**LE(S) DEMANDEUR(S) :**

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -  
UNIVERSITE PARIS NORD (PARIS XIII)

**DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :**

<b>1</b>	Nom			
	Prénoms	GICQUEL Alix, Hélène		
Adresse	Rue	32, rue Carnot 92300 LEVALLOIS-PERRET FRANCE		
	Code postal et ville	92300 LEVALLOIS-PERRET FRANCE		
Société d'appartenance (facultatif)				
<b>2</b>	Nom			
	Prénoms	SILVA François		
Adresse	Rue	50, rue des Thermes 95880 ENGHEN FRANCE		
	Code postal et ville	95880 ENGHEN FRANCE		
Société d'appartenance (facultatif)				
<b>3</b>	Nom			
	Prénoms	DUTEN Xavier		
Adresse	Rue	67, rue de Greneta 75002 PARIS FRANCE		
	Code postal et ville	75002 PARIS FRANCE		
Société d'appartenance (facultatif)				

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)**  
**DU (DES) DEMANDEUR(S)**  
**OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

Le 9 janvier 2003

**CABINET PLASSERAUD**

Eric BURBAUD

94-0304

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 2/2

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 270501

**Vos références pour ce dossier (facultatif)**

**N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL**

BFF020408 0300254

**TITRE DE L'INVENTION** (200 caractères ou espaces maximum)

CROISSANCE DIAMANT A GRANDE VITESSE PAR PLASMA MICRO-ONDE EN REGIME PULSE.

**LE(S) DEMANDEUR(S) :**

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -  
UNIVERSITE PARIS NORD (PARIS XIII)

**DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :**

**1** Nom

Prénoms

HASSOUNI Khaled

Adresse

Rue

5, rue Edmond Michelet

94270 LE KREMLIN-BICETRE FRANCE

Code postal et ville

Société d'appartenance (facultatif)

**2** Nom

Prénoms

LOMBARDI Guillaume, Vincent

Adresse

Rue

9, rue de la Justice

78710 ROSNY SUR SEINE FRANCE

Code postal et ville

Société d'appartenance (facultatif)

**3** Nom

Prénoms

ROUSSEAU Antoine

Adresse

Rue

7, rue des Petits Carreaux

75002 PARIS FRANCE

Code postal et ville

Société d'appartenance (facultatif)

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)**  
**DU (DES) DEMANDEUR(S)**  
**OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

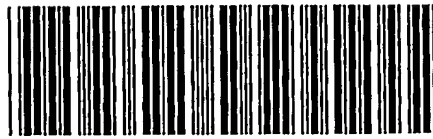
Le 9 janvier 2003

CABINET PLASSERAUD

Eric BURBAUD

94-0304

PCT Application  
**EP0307142**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**